

页岩储层注CO₂置换CH₄实验研究

吴杰^{1*}, 吴绥靖¹, 赵杰¹, 李孟龙¹, 李书奎¹, 王懿²

¹重庆科技大学石油与天然气工程学院, 重庆

²中石化重庆页岩气有限公司, 重庆

收稿日期: 2025年8月25日; 录用日期: 2025年9月26日; 发布日期: 2025年10月13日

摘要

将CO₂注入页岩储层中, 能有效地提高页岩气的采收率, 但是现有的研究多是针对不同气体组分的竞争吸附行为, 缺乏CO₂高压注入下置换效果的研究。因此开展柱状样品的CO₂高压注入实验。研究结果表明: (1) 通过开展不同单组分气体的等温吸附实验, 该实验样品对CO₂的吸附能力强于CH₄, 在该区块使用注CO₂置换工艺是可行的。(2) 在CO₂注入后, 由于存在CH₄和CO₂的竞争吸附, 会导致样品室内压力的降低, 吸附平衡前后压差越大, 说明注CO₂置换的效果也就越好。(3) 通过研究不同影响因素对CO₂置换的影响, 发现岩心渗透率、TOC含量和压裂液滞留量与 ΔP 值成正比。

关键词

页岩储层, 柱状样品, 等温吸附实验, 注CO₂置换工艺

Experimental Study on CH₄ Replacement by CO₂ Injection in Shale Reservoirs

Jie Wu^{1*}, Suijing Wu¹, Jie Zhao¹, Menglong Li¹, Shukui Li¹, Yi Wang²

¹School of Petroleum Engineering, Chongqing University of Science & Technology, Chongqing

²Sinopec Chongqing Shale Gas Co., Ltd., Chongqing

Received: August 25, 2025; accepted: September 26, 2025; published: October 13, 2025

Abstract

Injecting CO₂ into shale reservoirs can effectively improve the recovery rate of shale gas. However, most existing studies focus on the competitive adsorption behavior of different gas components, and lack research on the replacement effect under high-pressure CO₂ injection. Therefore, a high-pressure CO₂ injection experiment was conducted on columnar samples. The results show that: (1)

*第一作者。

文章引用: 吴杰, 吴绥靖, 赵杰, 李孟龙, 李书奎, 王懿. 页岩储层注 CO₂ 置换 CH₄ 实验研究[J]. 矿山工程, 2025, 13(6): 1166-1174. DOI: 10.12677/me.2025.136131

Through the isothermal adsorption experiments of different single-component gases, the adsorption capacity of the experimental sample for CO₂ is stronger than that for CH₄, and it is feasible to use the CO₂ injection replacement process in this block. (2) After CO₂ injection, the competitive adsorption of CH₄ and CO₂ will cause the pressure in the sample chamber to decrease. The greater the pressure difference before and after adsorption equilibrium, the better the effect of CO₂ injection replacement. (3) By studying the influence of different influencing factors on CO₂ replacement, it was found that the core permeability, TOC content and fracturing fluid retention are proportional to the value.

Keywords

Shale Reservoir, Columnar Sample, Isothermal Adsorption Experiment, CO₂ Injection Replacement Process

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

我国具有丰富的页岩气资源, 由于页岩气具有低孔、低渗的特点[1][2], 需要先进行大规模压裂后才具备商业化生产的能力[3]-[5]。但是在压裂后, 气井面临产量递减快, 稳产期短, 采收率低等问题[5][6], 难以达到预期的开发效果, 因此亟需研究提高页岩气采收率相关技术。

页岩气在页岩储层中的赋存状态主要有吸附态和游离态两种形式, 其中吸附态气体含量占总资源的 20%~85%, 无法通过常规的降压解吸开采[7][8], 如何使得这部分吸附态气体解吸出来, 成为提高页岩气采收率的研究热点。现有的研究表明, 使用 CO₂ 提高页岩气采收率是一项极具可行的技术。国内外学者针对注 CO₂ 提高页岩气采收率的可行性进行了大量的实验研究。通过等温吸附实验、核磁共振、分子模拟[9]-[11]等多种研究手段得出页岩对于 CO₂ 的吸附能力强于 CH₄, 将 CO₂ 注入页岩储层后会与 CH₄ 分子竞争页岩基质表面的吸附位点, 形成竞争吸附并置换出吸附态 CH₄ [12]-[17]。并且由于 CH₄ 的扩散系数总是大于 CO₂ 的扩散系数, CO₂ 在孔隙中的运移会形成类活塞状驱替, 有利于提高页岩气采收率。

现有的研究多针对于不同气体组分在页岩表面上的竞争吸附行为展开, 但是在实际生产中 CH₄ 是已经赋存在储层中, CO₂ 是后续注入的, 现有的研究并未模拟出该情况, 因此本文采用等温吸附仪联合气相色谱仪, 模拟 CO₂ 的高压注入, 并定量分析注 CO₂ 的置换效果, 为页岩气井使用注 CO₂ 提高采收率提供理论依据。

2. 实验样品与方法

2.1. 实验样品

实验所使用的岩心选用四川盆地代表性地区的相同层位页岩, 岩心孔隙度在 2.98%~5.50%之间, 渗透率在 0.0315~0.8496 mD 之间, TOC 含量在 3.13%~5.10%之间, 所使用的压裂液为现场用水基压裂液。实验岩心切片研磨处理后分别开展全岩矿物分析和低温氮气吸附测试, 全岩矿物测试结果图 1 所示, 低温氮气吸附/解吸曲线如下图 2 所示。该样品的矿物组成主要是以石英、铁白云石和方解石为主, 含有少量的黄铁矿。

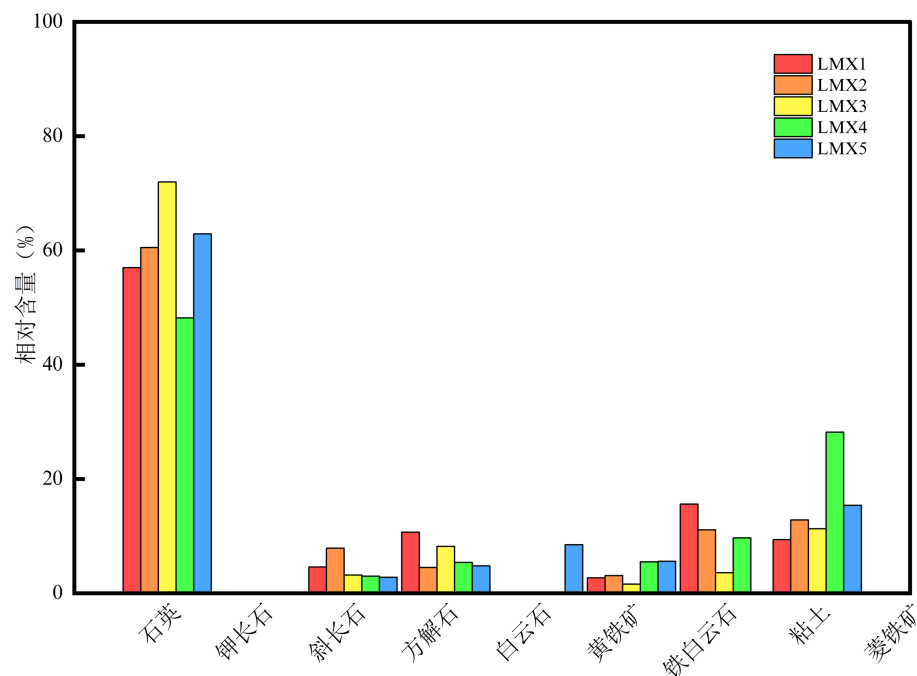
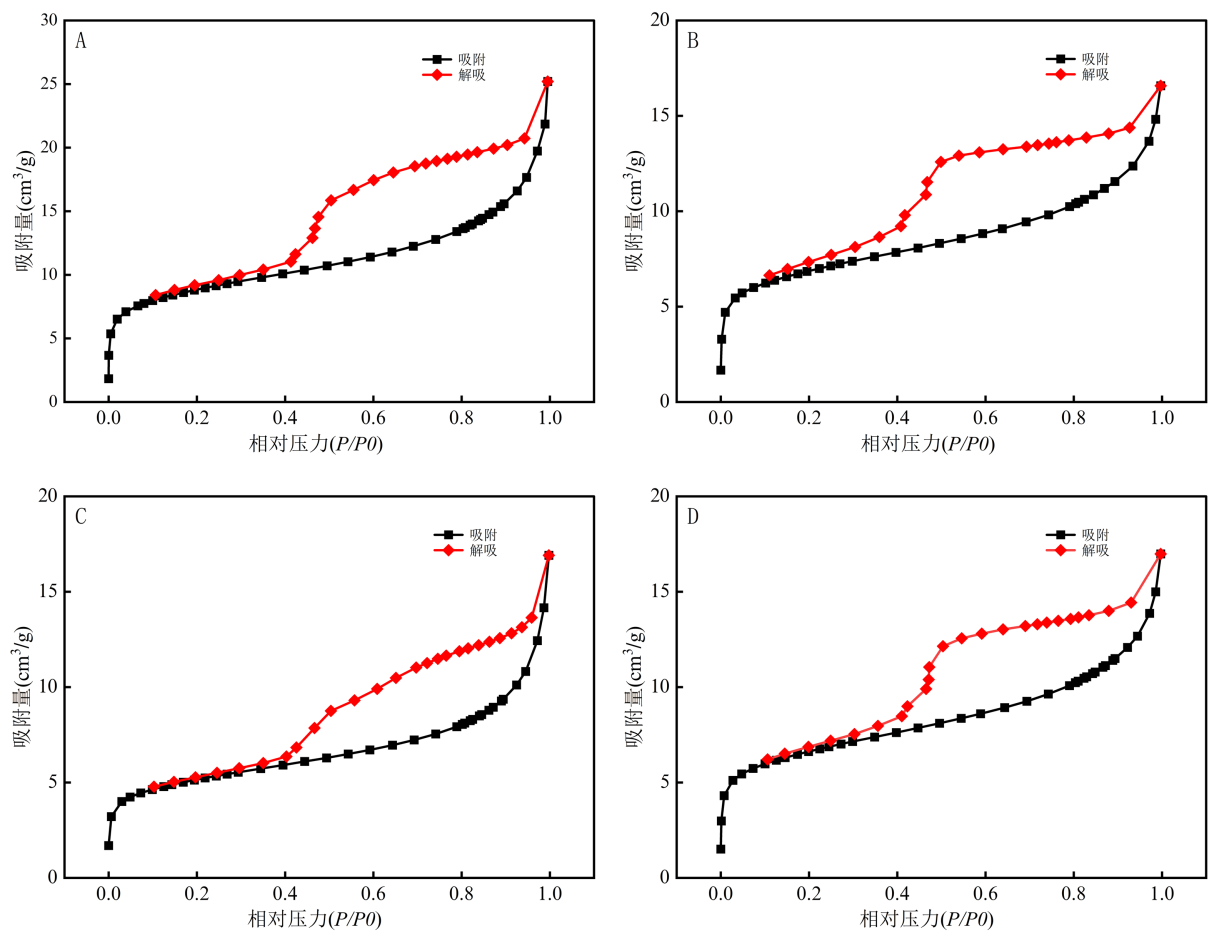


Figure 1. Whole-rock mineral analysis results of the sample
图 1. 样品全岩矿物分析结果



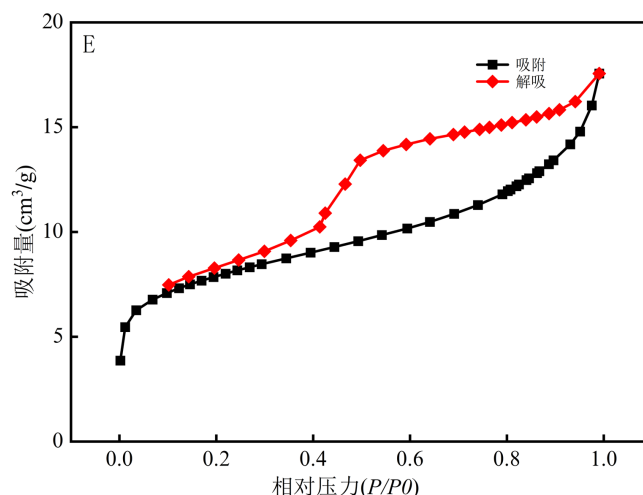


Figure 2. Low-temperature nitrogen adsorption/desorption curves of experimental samples
图 2. 实验样品低温氮气吸附/解吸曲线

2.2. 实验方法

采用等温吸附仪与气相色谱仪开展本次的实验，实验用气为甲烷和二氧化碳，氦气用于设备气密性检测与自由空间体积测试。根据目标区块地层条件，实验温度选择 120℃，实验最大压力为 40 MPa，CO₂ 注入时机为实验压力的一半。

2.3. 实验步骤

2.3.1. CH₄ 等温吸附实验步骤

(1) 将样品先装入样品后，使用 He 气测试自由空间体积，待自由体积测试完成后，将油浴设备升温至实验所需温度，并使用真空泵抽真空 25 小时。

(2) 按照每 5 MPa 为一个实验点，共使用 8 个压力点。将 CH₄ 先通入参考室，待其压力稳定后，通入样品室进行吸附实验，待吸附平衡后，开启下一个实验点，分别计算不同实验点下的吸附量。

2.3.2. CO₂ 高压注入实验步骤

(1) 将样品先装入样品后，使用 He 气测试自由空间体积，待自由体积测试完成后，将油浴设备升温至实验所需温度，并使用真空泵抽真空 25 小时。

(2) 将甲烷通入样品室，待系统压力达到设定的 CH₄ 注入压力下，即停止通入 CH₄ 使其达到吸附平衡，待吸附平衡后，注入 CO₂，使样品室内压力恢复至最大实验压力后，停止注入 CO₂。

(3) 待吸附平衡后，使用气相色谱仪分析游离气中各气体组分，使用 E-L 模型分别计算出不同组分气体的吸附量。

3. 结果与讨论

3.1. 实验岩心对 CO₂ 和 CH₄ 的吸附能力

针对孔隙度为 3.06%、渗透率为 0.0461 mD 的岩心进行 CO₂ 和 CH₄ 的吸附能力测试，测试结果如下图 3 所示，从图中可以看出实验页岩对 CO₂ 和 CH₄ 的吸附能力随着压力的增大而增大，并且页岩对于 CO₂ 的吸附量要明显高于 CH₄ 的，在高压下两种气体的吸附量的差异更大。并对实验结果采用 Langmuir 模型进行拟合，结果见表 1。拟合结果表明使用 Langmuir 模型能很好的拟合本次的实验数据，拟合出

的 CO_2 的 V_L 大于 CH_4 的 V_L ，说明 CO_2 在页岩中的吸附能力更大。同时， CH_4 的 P_L 的值要高于 CO_2 的，说明当压力下降时， CH_4 会更容易解吸出来。

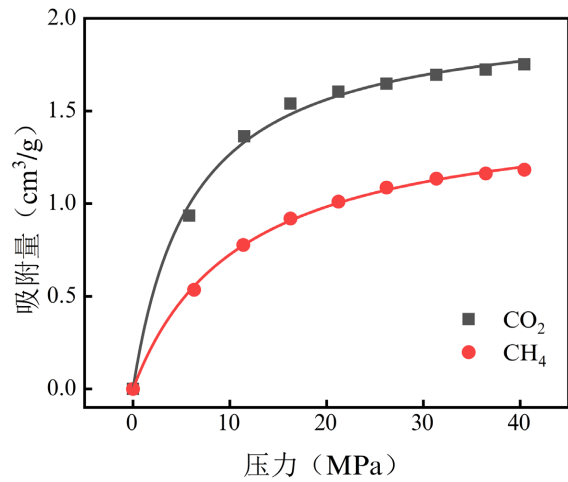


Figure 3. Adsorption capacity of shale core for CO_2 and CH_4
图 3. 页岩岩心对 CO_2 和 CH_4 的吸附能力

Table 1. Fitted Langmuir parameters of CO_2 and CH_4
表 1. 拟合的 CO_2 和 CH_4 的 Langmuir 参数

气体	V_L (cm^3/g)	P_L (MPa)	R^2
CH_4	1.527	11.058	0.996
CO_2	2.038	6.092	0.998

3.2. 高压注入吸附平衡后的压力变化

当 CO_2 高压注入后，样品室内压力会发生变化，由于存在缓慢的吸附和扩散，压力可能出现缓慢的下降，并最终达到完全平衡。因此可以通过吸附室的压力变化来评价 CO_2 的置换行为。

$$\Delta P = P_i - P_a \quad (\text{式 } 1)$$

式中： P_i 为注入 CO_2 后的样品室初始压力，MPa； P_a 为吸附平衡后样品室内压力，MPa。

ΔP 值越大，表明达到吸附平衡时压力下降得更多，即 CO_2 的吸附量越多，置换效果越好。实验测量的 ΔP 值为 0.06 MPa，其值大于 0，表明 CO_2 注入后，页岩吸附了更多的气体，使得样品室内压力降低。

3.3. 影响因素研究

3.3.1. 渗透率

实验采用渗透率为 0.0315、0.0410、0.0461、0.1127、0.8496 mD 的岩心，研究渗透率对 CO_2 置换的影响，实验条件与步骤同实验步骤相同。下图 4 显示了不同渗透率岩心注 CO_2 后的 ΔP 值，结果表明随着渗透率的增大， ΔP 值逐渐也逐渐增大，在渗透率为 0.0315 mD 时其值为 0.1134 MPa，比渗透率为 0.8496 mD 的岩心高了 0.07029。使用气相色谱分析了不同渗透率岩心注入 CO_2 吸附平衡后的游离气组成，从图 5 中可以发现随着渗透率的增大，样品室中的游离气中 CO_2 气体组分的占比逐渐降低，甲烷含量的组分逐渐增大，这是由于渗透率越高的岩心，表明其内部具有发育较好的孔隙和裂缝，孔隙间连通性更加好， CO_2 可以更快的进入岩心内部，更有效的置换出吸附态的 CH_4 ，使得测量出的游离气中 CH_4 组分占比增

大。低渗透岩心中 CO_2 难以抵达, 大部分 CH_4 难以被 CO_2 有效置换, 仍是以吸附态的形式存在, 使得测量出的游离气中 CH_4 组分占比减小。

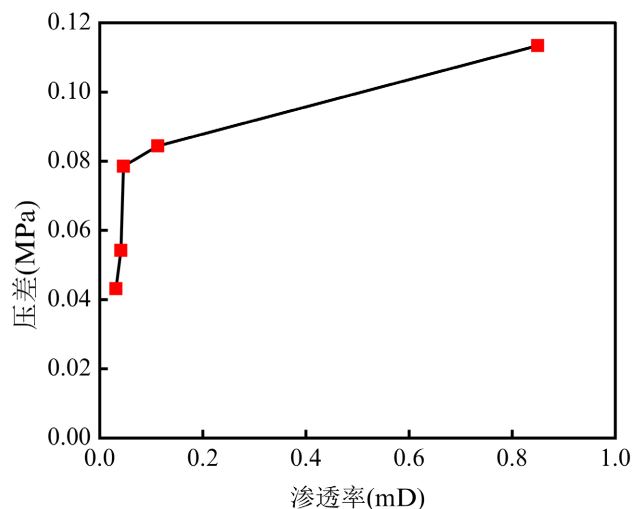


Figure 4. Pressure difference caused by CO_2 injection into cores with different permeabilities

图 4. 不同渗透率岩心注入 CO_2 后引起的压差

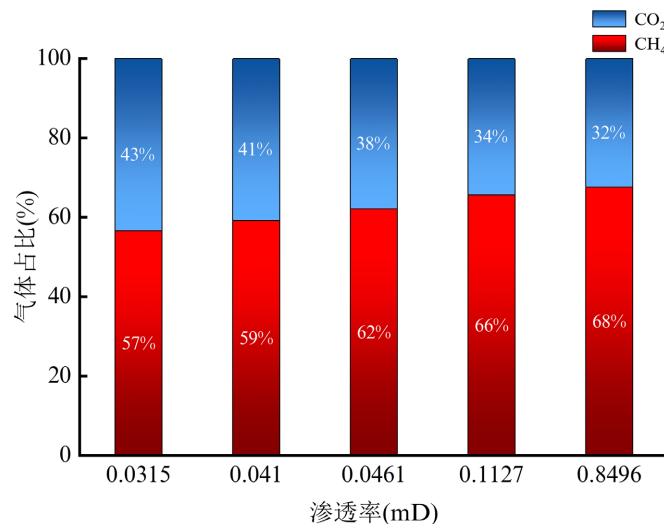


Figure 5. Composition of free gas after CO_2 injection in cores with different permeabilities

图 5. 不同渗透率岩心注 CO_2 后游离气组成

3.3.2. TOC 含量

实验采用 TOC 含量为 3.13%、4.05%、4.57%、4.68%、5.10% 的岩心, 研究 TOC 含量对 CO_2 置换的影响, 实验条件与步骤同实验步骤相同。下 **图 6** 显示了不同 TOC 含量的岩心注 CO_2 的 ΔP 值, 从图中可以看出, 随着 TOC 含量的增大, ΔP 值的值也逐渐增大, 呈现一个正相关的关系。**图 7** 为分析游离气中不同气体的占比变化, 可以看出随着 TOC 的增大, 游离气中 CH_4 组分的占比在逐渐增大, 这是因为 TOC 含量是直接决定了页岩对气体的吸附能力, TOC 含量越大, 对气体的吸附能力也就越强, 并且高 TOC 含量的页岩, 其有机质表面积也就越大, 使得 CO_2 和 CH_4 的竞争吸附效应更加显著, 能置换出的 CH_4 量相比低 TOC 含量的岩心会更多。

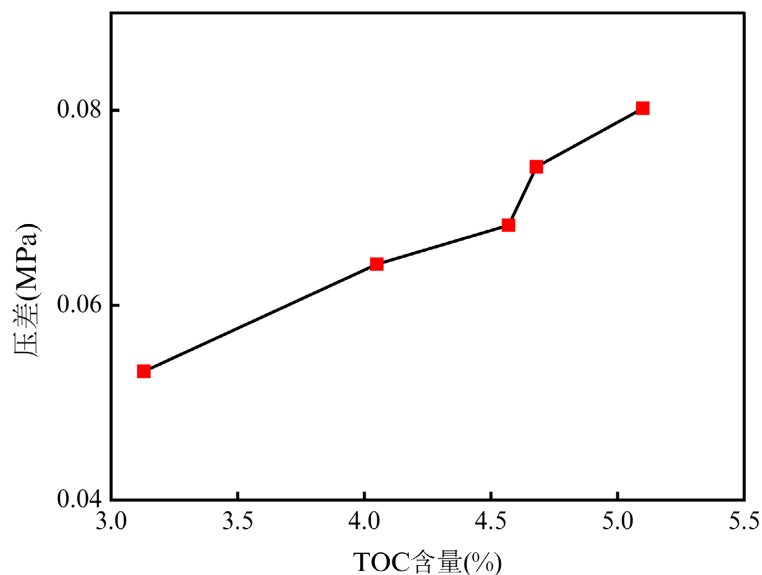


Figure 6. Pressure difference caused by CO₂ injection into cores with different TOC contents

图 6. 不同 TOC 含量岩心注入 CO₂ 后引起的压差

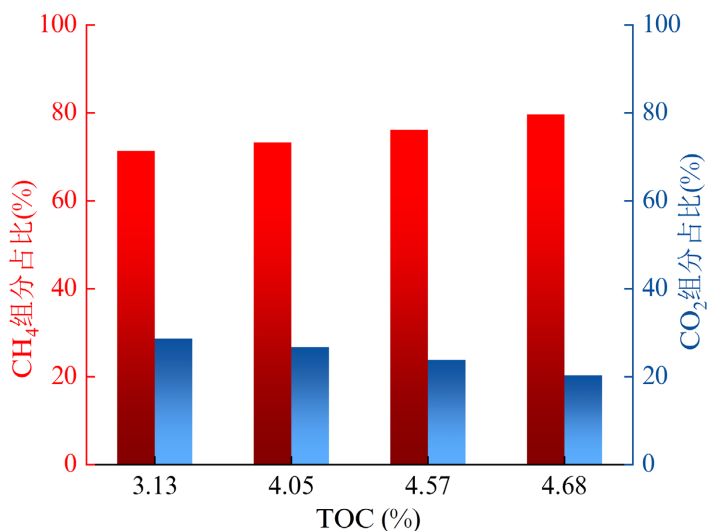


Figure 7. Composition of free gas after CO₂ injection in cores with different TOC contents

图 7. 不同 TOC 含量岩心注 CO₂ 后游离气组成

3.3.2. 压裂液滞留量

通过调研得知,四川盆地页岩气藏的压裂液返排率在 28%~65%之间[18]-[20],大量的压裂液滞留储层中,因此设计本次实验的压力液滞留量为 0.3、0.4、0.5、0.6 PV,研究压裂液滞留量对 CO₂ 置换的影响,实验条件与步骤与实验步骤相似,在 CO₂ 高压注入实验注入 CH₄ 后,先使用增压泵将压裂液注入到样品室后,待样品室内压力变化小于 5%后,再注入 CO₂。下图 8 展示了 CO₂ 注入后的 ΔP 值随着压裂液滞留量的增加而增大。并且, ΔP 值随着压裂液滞留量的增加而增加得更快。这主要是由于现场使用的压裂液多为水基压裂液,其成分主要是以清水为主。CO₂ 会在水中发生溶解现象,导致样品室内压力降低,因此 ΔP 增加,这种影响在较高的滞留量下更加明显。使用气相色谱仪分析样品室内游离气的组成,从图 9 中也能明显观察到随着滞留量的增大,游离气中 CO₂ 的组分占比逐渐降低。

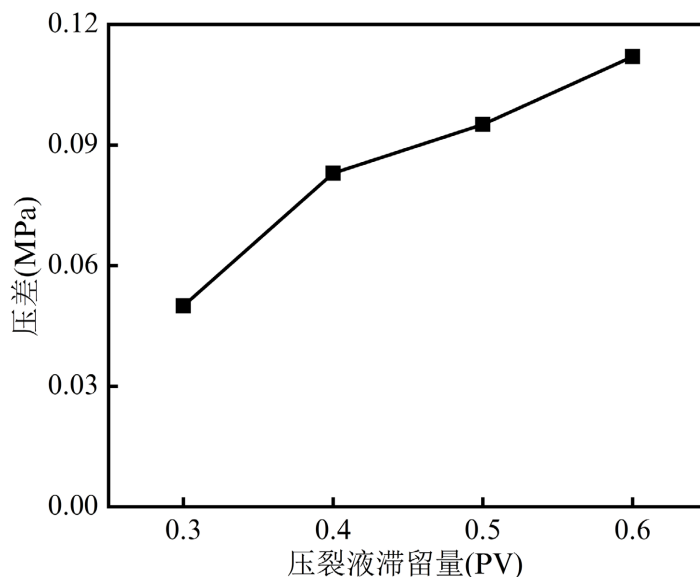


Figure 8. Pressure difference after CO₂ injection at different fracturing fluid retention rates

图 8. 不同压裂液滞留量下注 CO₂ 后的压差

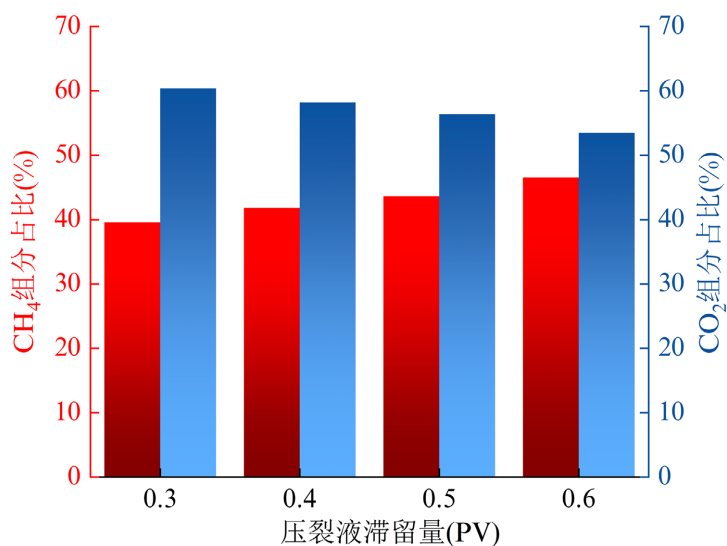


Figure 9. Proportion of gas components in free gas at different fracturing fluid retention rates

图 9. 不同压裂液滞留量下游离气中气体组分占比

4. 结论

从结果与讨论中得到的主要结论如下：

- (1) 实验所使用的页岩样品对 CO₂ 的吸附能力明显高于 CH₄，表明在该区块使用注 CO₂ 置换 CH₄ 工艺是可行的。
- (2) 在注入 CO₂ 后，发生 CO₂ 与 CH₄ 的竞争吸附，导致样品室内压力降低， ΔP 值越大，说明样品吸附的 CO₂ 量越多，注 CO₂ 置换的效果越好。
- (3) 通过研究不同影响因素对注 CO₂ 置换的影响，发现岩心渗透率、TOC 含量和压裂液滞留量与 ΔP 值成正比。

基金项目

重庆科技大学研究生创新计划项目“压裂液滞留对 CO₂/CH₄ 在页岩中竞争吸附特性影响研究”(编号: YKJCX2420153)。

参考文献

- [1] 王红岩, 周尚文, 刘德勋, 等. 页岩气地质评价关键实验技术的进展与展望[J]. 天然气工业, 2020, 40(6): 1-17.
- [2] 赵玉龙, 黄义书, 张涛, 等. 页岩气藏超临界 CO₂ 压裂-提采-封存研究进展[J]. 天然气工业, 2023, 43(11): 109-119.
- [3] 赵金洲, 任岚, 蒋廷学, 等. 中国页岩气压裂十年: 回顾与展望[J]. 天然气工业, 2021, 41(8): 121-142.
- [4] 李庆辉, 李少轩, 刘伟洲. 深层页岩气储层岩石力学特性及对压裂改造的影响[J]. 特种油气藏, 2021, 28(3): 130-138.
- [5] 姚红生. 南川地区浅层常压页岩气吸附解吸机理与开发实践[J]. 天然气工业, 2024, 44(2): 14-22.
- [6] 房大志, 马伟竣, 谷红陶, 等. 南川区块平桥地区页岩气井生产阶段划分与合理生产方式研究[J]. 油气藏评价与开发, 2022, 12(3): 477-486.
- [7] 据宜文, 戚宇, 房立志, 等. 中国页岩气的储层类型及其制约因素[J]. 地球科学进展, 2016, 31(8): 782-799.
- [8] 孙莹, 孙仁远, 刘晓强, 等. 基于竞争吸附的页岩气藏提高采收率机理[J]. 新疆石油地质, 2021, 42(2): 224-231.
- [9] 周尚文, 王红岩, 薛华庆, 等. 页岩过剩吸附量与绝对吸附量的差异及页岩气储量计算新方法[J]. 天然气工业, 2016, 36(11): 12-20.
- [10] 邓佳, 吕子健, 张奇, 等. 页岩储层纳微米孔隙 CO₂/CH₄ 吸附及驱替特性研究进展[J]. 力学学报, 2021, 53(10): 2880-2890.
- [11] 黄丹, 余浩杰, 李武科, 等. 鄂尔多斯盆地长 7 段页岩气注 CO₂ 吞吐解吸特征[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 2020, 47(4): 472-480.
- [12] 王星, 田辉. 页岩中多元气体竞争吸附特征研究现状及展望[J]. 地球化学, 2018, 47(3): 229-239.
- [13] Sun, H., Zhao, H., Qi, N. and Li, Y. (2017) Molecular Insights into the Enhanced Shale Gas Recovery by Carbon Dioxide in Kerogen Slit Nanopores. *The Journal of Physical Chemistry C*, **121**, 10233-10241. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02618>
- [14] Jeong, S.R., Park, J.H., Lee, J.H., Jeon, P.R. and Lee, C. (2023) Review of the Adsorption Equilibria of CO₂, CH₄, and Their Mixture on Coals and Shales at High Pressures for Enhanced CH₄ Recovery and CO₂ Sequestration. *Fluid Phase Equilibria*, **564**, Article ID: 113591. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2022.113591>
- [15] Khajeh, M. and Ghaemi, A. (2019) Nanoclay Montmorillonite as an Adsorbent for CO₂ Capture: Experimental and Modeling. *Journal of the Chinese Chemical Society*, **67**, 253-266. <https://doi.org/10.1002/jccs.201900150>
- [16] Song, X., Li, G., Guo, B., Wang, H., Li, X. and Lü, Z. (2018) Transport Feasibility of Proppant by Supercritical Carbon Dioxide Fracturing in Reservoir Fractures. *Journal of Hydrodynamics*, **30**, 507-513. <https://doi.org/10.1007/s42241-018-0055-0>
- [17] 马欣健, 向祖平, 朱诗杰, 等. 四川盆地页岩储层中 CO₂/CH₄ 竞争吸附规律的影响因素[J]. 天然气勘探与开发, 2023, 46(3): 117-122.
- [18] 刘乃震, 柳明, 张士诚. 页岩气井压后返排规律[J]. 天然气工业, 2015, 35(3): 50-54.
- [19] Makhanov, K., Habibi, A., Dehghanpour, H. and Kuru, E. (2014) Liquid Uptake of Gas Shales: A Workflow to Estimate Water Loss during Shut-In Periods after Fracturing Operations. *Journal of Unconventional Oil and Gas Resources*, **7**, 22-32. <https://doi.org/10.1016/j.juogr.2014.04.001>
- [20] King, G.E. (2010) Thirty Years of Gas Shale Fracturing: What Have We Learned? *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Florence, 19-22 September 2010, SPE-133456-MS. <https://doi.org/10.2118/133456-ms>